



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 88587

(13) C2

(51) МПК (2009)

C22C 35/00

C21C 7/00

C21C 7/06

C21C 7/064

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПЛАВ "КАЗАХСТАНСЬКИЙ" ДЛЯ РОЗКИСНЕННЯ ТА ЛЕГУВАННЯ СТАЛІ

1

2

(21) а200813241

(22) 17.11.2008

(24) 26.10.2009

(31) 2008/0409.1

(32) 22.04.2008

(33) KZ

(46) 26.10.2009, Бюл.№ 20, 2009 р.

(72) НАЗАРБАЄВ НУРСУЛТАН АБІШЕВІЧ, KZ, ЖАРМЄ-  
НОВ АБДУРАСУЛ АЛДАШЕВІЧ, KZ, ТОЛИМБЕ-  
КОВ МАНАТ ЖАКСИБЕРГЕНОВІЧ, KZ, БАЙСА-  
НОВ САЙЛАУБАЙ ОМАРОВІЧ, KZ(73) РЕСПУБЛІКАНСЬКЕ ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМ-  
СТВО НА ПРАВИ ГОСПОДАРСЬКОГО ВЕДЕННЯ  
"НАЦІОНАЛЬНИЙ ЦЕНТР ПО КОМПЛЕКСНІЙ ПЕ-  
РЕРОБЦІ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ РЕСПУБЛІ-  
КИ КАЗАХСТАН", KZ

(56) SU, 1 126 622, A, 30.11.1984

SU, 1 440 946, A1, 30.11.1988

UA, 15 925, U, 17.07.2006

UA, 32 067, U, 15.12.2007

KZ, 3 231, A, 15.03.1996

RU, 2 125 113, C1, 20.01.1999

RU, 2 321 665, C1, 10.04.2008

FR, 2 509 327, A1, 14.01.1983

WO, 01/51675, A1, 19.07.2001

Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М.  
Общая металлургия. Учеб. для вузов.- 5-е изд.  
перераб. и доп. - М.: Металлургия, 2000.- С. 297-  
301, 618-645(57) Сплав для розкиснення та легування сталі,  
який містить алюміній, кремній, кальцій, вуглець та  
залізо, який **відрізняється** тим, що додатково  
містить у своєму складі барій, ванадій та титан при  
наступному співвідношенні компонентів, мас. %.

кремній	45,0-63,0
алюміній	10,0-25,0
кальцій	1,0-10,0
барій	1,0-10,0
ванадій	0,3-5,0
титан	1,0-10,0
вуглець	0,1-1,0
залізо	решта.

Винахід відноситься до галузі чорної металур-  
гії, зокрема до процесів створення сплаву для роз-  
киснення, легування та модифікування сталі.

Відомий сплав для розкиснення та модифіку-  
вання сталі [а.с. 990853, СРСР, кл. C22C35/00,  
опубл.Б.В. 1983 №3] має склад, мас. %:

кремній	30,0-49,0;
кальцій	6,0-20,0;
ванадій	4,0-20,0;
марганець	1,0-10,0;
титан	1,5-4,0;
магній	1,5-5,0;
алюміній	0,3-0,8;
фосфор	0,5-1,5;
залізо	решта.

Недоліком сплаву є наявність фосфору, що  
негативно впливає на якість сталі, зокрема це мо-  
же привести до холодноламкості. Понижений вміст  
кремнію та алюмінію у сплаві не забезпечує доста-

тнього розкиснення сталі. Для більшого засвоєння  
легуючих елементів необхідно попередньо розки-  
слити сталь алюмінієм. В іншому разі потрібна  
підвищена витрата сплаву.

Найбільш близьким по складу до сплаву, що  
заявляється є сплав для розкиснення та легування  
сталі [патент KZ №3231, кл.C22C35/00,  
опубл.15.03.96, бюл. №1], який містить наступні  
компоненти, мас. %:

алюміній	15,0-30,0;
кремній	45,0-55,0;
кальцій	1,0-3,0;
магній	0,1-0,3;
вуглець	0,1-0,8;
залізо	решта.

Сплав виплавляється відновленням золи ву-  
гілья коксом. Технічні та хімічні склади шихтових  
матеріалів наведені у таблиці 1.

(13) C2

(11) 88587

(19) UA

Таблиця 1 – Технічний склад та хімічні склади золи вугілля та коксу

Матеріал	C <sub>тв</sub> , %	A <sup>c</sup> , %	W <sup>c</sup> , %	V <sup>c</sup> , %	Хімічний склад, % мас.						
					SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Зола вугілля	13,02	82,5	1,2	4,48	58,6	10,2	22,0	2,25	1,5	0,2	0,99
Кокс	62,0	31,0	0,41	7,0	60,02	8,0	22,7	2,6	1,65	1,7	1,0

Недоліком одержання сплаву (прототипу) є те, що якісні характеристики сталі при обробці таким сплавом недостатньо високі, такий сплав не достатньо розкис є сталь та в результаті виплавлювана сталь має низькі характеристики. Підвищені кількості кисню в сталі обробленою відомим сплавом (прототипом), сягає 0,0036мас.%, сприяє збільшенню залишкових кількостей оксидних включень (до 0,097мас.%) в сталі. Це є наслідком зніженої кількості кальцію, що є елементом-модифікатором, що не дозволяє більш повно видаляти неметалічні включення та знизить їх кількість нижче 0,0082мас.%. Крім того, застосування в складі шихтової суміші коксу та золи спалюваного вугілля негативно впливає на процес плавки у вигляді збільшеної спікковості шихтових матеріалів на поверхні колошника електропечі і призводить до утруднень при відводі технологічних газів. Легкоплавка зола починає інтенсивно оплавлятися та призводить до передчасного шлакоутворення, поганій газопроникності, виносу основних елементів у газову фазу через високотемпературні газові прориви. Питома витрата електроенергії при виплавці сплаву становить 11,0-11,6МВт·г/т. При цьому вміст кальцію не перевищує 3,0мас.%.

Сукупність перелічених недоліків сприяє зниженню якісних характеристик виплавлюваної сталі, зокрема ударна в'язкість (-40°C) не перевищує значення 0,88МДж/м<sup>2</sup>.

Технічним результатом, що досягається, є підвищення якості обробленої сталі сплавом, що заявляється за рахунок глибокого розкиснення й модифікування неметалічних включень і одночасного мікролегування стали барієм, титаном і ванадієм.

Сутність пропонованого винаходу полягає у наступному:

Сплав для розкиснення, легування та модифікування сталі, який містить алюміній, кремній, кальцій, вуглець, та залізо, додатково містить барій, ванадій, та титан при наступному співвідношенні компонентів мас.%;

кремній	45,0-63,0
алюміній	10,0-25,0
кальцій	1,0-10,0
барій	1,0-10,0
ванадій	0,3-5,0
титан	1,0-10,0
вуглець	0,1-1,0
залізо	решта.

Вміст елементів розкислювачів в складі сплаву у зазначених межах дозволяє знизити кількість кисню в об'ємі сталі в 1,4-1,8 разів у порівнянні з відомим сплавом (прототипом). Це дозволило підвищити корисне використання ванадію до

90мас.%. Засвоєння марганцю з силікомарганцю в сталь підвищилась на 9-12мас.%, досягнувши значення 98,8мас.%, внаслідок глибокого розкиснення та екранування кисню активним кальцієм, барієм, алюмінієм та кремнієм. Барій та кальцій у зазначених межах, окрім здатності, що розкислює, відіграють роль активних десульфаторів, дефосфаторів та модифікаторів неметалевих включень (НВ), надаючи їм легкоплавкість за рахунок комплексності, помітно зменшує загальну кількість НВ в сталі. Залишкова сірка та оксиди в присутності кальцію, барію та титану модифікуються в дрібні оксисульфідні та комплексні оксиди з рівномірним розподілом в об'ємі сталі без утворення строчечних включень і їх скупчень. Кількість залишкових оксидних НВ знизилася в 1,16-1,35 разів, ніж при обробці сталі сплавом (прототипом).

Мікролегування ванадієм та титаном у порівнянні з застосуванням відомого сплаву (прототипу) помітно поліпшують механічні властивості обробленої сталі. Так ударна в'язкість при (-40°C) досягла значень 0,92-0,94 МДж/м<sup>2</sup>.

Запропонований сплав підвищує перехід марганцю в сталь при її обробці як марганецьмістними концентраціями при прямому легуванні, так і з феросплавів. Здобування марганцю підвищилось на 0,3-0,5мас.%, кількість оксидних включень зменшилося на 20мас.%, ударна в'язкість підвищилась на 0,04-0,06МДж/м<sup>2</sup>, ніж при використанні відомого сплаву (прототипу).

Сплав виплавляється з високозольних вуглевідходів вугледобування з додаванням довгопламенного вугілля низького ступеня метаморфізму, вапна, баритової руди, ванадіймістного кварциту, ільменітового концентрату. Використання коксу виключається. Питома витрата електроенергії становить 10,0-10,9МВт·г. У процесі виплавки сплаву, на відмінність від відомого сплаву (прототипу), застосовується високозольна вуглиста порода довгопламенний вугіль. Вуглиста порода з 50-65мас.% золи, у якій сума оксидів кремнію та алюмінію складає не менше 90мас.%, містить в достатній кількості природний вуглець для відновлювального процесу, що технологічно та економічно доцільно. Додатки довгопламенного вугілля, що володіє властивістю розпушувача шихти, поліпшують газопроникність верхніх шарів колошника та відвід технологічних газів. Витрати електроенергії при виплавці сплаву, що заявляється нижче на 8,7мас.% у порівнянні з прототипом.

Приклад. Склад сплаву, що заявляється виплавляли в стаціонарній ранотермічній електропечі з потужністю трансформатора 0,2МВА. Хімічні та технічні склади використаних шихтових матеріалів наведені у таблицях 2 і 3.

Таблиця 2 – Технічний аналіз вуглистої породи та вугілля.

Матеріал	Вміст, мас. %				
	A <sup>c</sup>	V <sup>c</sup>	W	C <sub>тв</sub>	S
Вуглиста порода	57,6-59,8	16,0	4,0	20,0-22,4	0,05
Вугілля	4,0	40,1	10,7	55,9	0,36

Таблиця 3 – Хімічний аналіз шихтових матеріалів

Матеріал	Вміст, мас. %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	BaO	V	S	P
Вуглиста порода	57,6	34,2	5,72	0,7	0,4	1,2	—	—	0,05	0,015
Вугілля	53,5	27,1	8,35	6,19	3,89	—	—	—	—	0,012
Ванадійвмістний кварцит	94,3	1,1	1,2	0,4	0,3	—	—	0,8	—	0,15
Баритова руда	35,7	1,0	1,0	2,0	—	—	44,0	—	8,57	0,02
Льменітовий концентрат	7,4	3,4	16,8	2,2	1,7	59,7	—	3,0	0,01	0,015
Вапно	0,2	0,3	1,5	92,0	5,95	—	—	—	0,02	0,03

У результаті проведених випробувань було встановлено, що найменша питома витрата електроенергії, стабільний хід роботи печі та краща газопроникність колошника відповідає плавкам запропонованого складу сплаву. При цьому виключається карбідотворення та покращуються технологічні властивості колошника печі, та відповідно, його експлуатація.

Оцінку здатності розкиснення та легування сталі, сплавом, що заявляється та (відомим прототипу) сплавом здійснювали у відкритій тигельній індукційній печі ІСТ-0,1 (садка 100кг) при виплавці низьколегованих марок сталі (17ГС, 15ГЮТ). У якості металевої шихти використовували металевий лом зі вмістом 0,03-0,05мас.% вуглецю та до 0,05мас.% марганцю.

Після одержання сталевого розплаву та доведення його температури до 1630-1650°C сталь зливали в ківш. Розкиснення сплавом, що заявляється та сплавом (прототипом) проводили в ковші разом з силікомарганцем СМн 17 з розрахунку отримання в сталі до 1,4мас.% марганцю. Ступінь витягу марганцю в сплав визначили по хімічному складу пробсталі. Сталь розливали в зливки, які потім прокатували на листи товщиною 10-12мм. Результати розкиснення та легування наведені в таблиці 4.

Сплав, що заявляється використовувався при обробці сталі в дослідних плавках №3-11. Кращі результати по розкисненню, легуванню та модифікації сталі досягнуті в дослідних плавках при обробці сталі сплавами №5-9 (таблиця у 4). У цих плавках досягнуто найбільш максимальне засвоєння марганцю із силікомарганцю в сталь, складає 96,0-98,0мас.%, що на 9-12мас.% вище в порівнянні при використанні сплаву-прототипу. Збільшення витягу марганцю пояснюється більш повним розкисненням сталі за рахунок підвищеного вмісту в сплаві, що заявляється, кремнію та алюмінію, а також наявністю кальцію, барію та

титану. Вміст кисню в дослідній сталі, обробленій сплавами №5-9 знизився в 1,4-1,8 разів до значень 0,002-0,0026мас.%, ніж в сталі, обробленій сплавом (прототипом) 0,003-0,0036мас.%, відповідно.

Для оцінки якості та механічних властивостей отриманої сталі визначали кількість неметалевих включень за ДСТУ 1778-70. Неметалеві включення при розкисненні сплавом, що заявляється були більш дрібними і глобулярної форми з відсутністю строчечних включень глинозему та скупчень оксидів, ніж при використанні сплаву (прототипу). Це забезпечувалось завдяки кальцію і барію в складі сплаву, які виявляють окрім десульфуруючої та дефосфоруєчої здатності також і модифікуючі властивості аналогічні поверхнево-активним речовинам, що виявляються в коагуляції оксидів у легкоплавкі комплекси, легко видаляються з об'єму сталі. Вміст залишкових оксидних НВ знизився до 0,007-0,0075мас.% у порівнянні з розкисненням відомим сплавом (прототипом), при розкисненні яким кількість оксидних включень складала 0,0084-0,0097мас.%. Мікролегування ванадієм і титаном у сплаві, що заявляється дозволили одночасно збільшити ударну в'язкість, пластичність та твердість дослідної сталі. Ударна в'язкість при (-40°C) підвищилась до 0,92-0,94МДж/м<sup>2</sup> проти 0,82-0,88МДж/м<sup>2</sup>, межа плинності ( $\sigma_T$ ) - 490-510МПа, відносне подовження ( $\sigma_S$ ) 35-37мас.%, межа міцності ( $\sigma_B$ ) - 610-629МПа. Отримане співвідношення компонентів у сплаві, що заявляється відповідає оптимуму та дозволяє використовувати його для розкиснення і легування напівспокійних та низьколегованих марок сталі, забезпечуючи рівномірне утворення легкоплавких комплексних НВ, що легко віддаляються з об'єму сталі, а залишкові НВ перетворює у тонкодисперсні та оптимальної глобулярної форми.

Прийняті межі співвідношення компонентів в сплаві є раціональними. Зокрема, зменшення концентрації кальцію, барію, ванадію і титану нижче визначеної межі в сплаві не забезпечує при обробці сталі бажаного ефекту розкиснення, легування та модифікування залишкових НВ. Так обробка сталі сплавом, отриманим при плавці №3 з зменшеним вмістом кремнію, кальцію і барію, незважаючи на підвищений вміст алюмінію і титану недостатньо розкислюють сталь, яка містить підвищену кількість строчечних включень глинозему і оксидних НВ, а механічні властивості її на рівні сталі обробленої сплавом (прототипом).

У той же час перевищення допустимих меж концентрації цих елементів недоцільно внаслідок того, що збільшується питома витрата електроенергії при отриманні сплаву, що заявляється, а позитивні властивості від застосування не набага-

то відрізняються від меж, що заявляються, по складу.

Таким чином, запропонований винахід у порівнянні з прототипом за рахунок додаткового вмісту в сплаві барію, ванадію і титану дозволяє:

- проводити більш глибоке розкиснення сталі,
- значно знизити вміст неметалевих включень,
- модифікувати залишкові неметалеві включення в сприйнятливих комплексах з їхнім рівномірним розподілом в об'ємі сталі,
- підвищити ступінь витягу марганцю в сталь,
- підвищити ударну в'язкість сталі,

Крім того, економічна доцільність виплавки сталі, полягає в застосуванні дешевих високозольних вуглих порід, виключення застосування дорогого коксу.

Результати проведених дослідних плавок сталі марок 17ГС, 15ГЮТ показали високу ефективність сплаву, що заявляється.

Таблиця 4- Техніко-економічні показники процесу виплавки, розкиснення й легування сталі

№ плавки	Виплавка сплаву									Обробка сталі				
	Хімічний склад сплаву, % мас.								Питома витрата ел/енергії, МВт·г/т	Вміст в сталі, % мас.		Ступінь Витягу Mn, %	Кількість оксидів, % мас.	Ударна в'язкість, a <sub>n</sub> (– 40°), МДж/м <sup>2</sup>
	Si	Al	Ca	Ba	V	Ti	C	Fe		Mn	O			
По прототипу														
1	45	15	1,0	—	—	—	0,10	38,8	11,0	1,12	0,0036	95,7	0,0097	0,82
2	55	30	3,0	—	—	—	0,8	10,9	11,6	1,11	0,003	98,3	0,0084	0,88
По заявленому														
3	43,5	26,2	0,5	0,2	0,2	11,0	1,35	ост.	12,2	0,09	0,0045	88,5	0,0098	0,84
4	42,1	6,5	11,0	11,2	5,4	2,1	1,2	ост.	12,8	0,78	0,0039	94,0	0,0095	0,85
5	52,5	17,1	1,7	4,3	2,6	7,4	0,15	ост.	10,2	1,31	0,0024	98,5	0,0072	0,93
6	55,0	16,2	10,0	1,0	4,7	2,2	0,11	ост.	10,4	1,29	0,0022	98,7	0,0070	0,94
7	63,0	10,0	1,0	2,55	5,0	10,0	0,1	ост.	10,1	1,30	0,0023	98,8	0,0072	0,92
8	50,0	22,0	3,0	10,0	0,3	2,3	0,31	ост.	10,0	1,35	0,0020	98,6	0,0072	0,94
9	45,0	25,0	5,4	4,3	4,4	1,0	1,0	ост.	10,9	1,38	0,0026	98,5	0,0075	0,94
10	64,1	6,7	0,7	0,32	0,27	4,37	0,07	ост.	12,4	0,75	0,0037	85,0	0,0091	0,69
11	66,2	9,2	0,1	1,5	0,25	0,16	0,08	ост.	13,0	0,72	0,0058	82,4	0,0098	0,86